

MODELIZACION DE TRANSPORTE REACTIVO: APLICACION A LA DEDOLOMITIZACION

C. Ayora *, C. Taberner * y J. Samper **

RESUMEN

Se han utilizado dos modelos numéricos de transporte reactivo para analizar el proceso de dedolomitización: reemplazamiento de dolomita por calcita debido a la infiltración de agua en un estrato dolomítico. Los resultados de sucesivos cálculos en diferentes escenarios se han comparado con observaciones preliminares en las «carniolas» desarrolladas en las dolomías del Triásico de Prades (Tarragona).

El modelo basado en la hipótesis de equilibrio local entre el agua y la roca no predice el desarrollo de porosidad asociada al reemplazamiento. En cambio, el modelo basado en leyes cinéticas de disolución y precipitación mineral es capaz de predecir las proporciones de dolomita, calcita y porosidad observadas.

El resultado de la modelización mediante leyes cinéticas es sensible a determinados parámetros como la velocidad del flujo, la composición química del agua de recarga y la superficie reactiva de los minerales. El desarrollo del reemplazamiento y porosidad asociada requiere caudales de infiltración superiores a 100 mm/año. El agua debe tener pH neutro a ligeramente alcalino, lejos del equilibrio con la atmósfera y con carbonatos, y concentraciones de calcio un orden de magnitud superior a la media de aguas superficiales, probablemente debido a la disolución de evaporitas. La superficie reactiva de la calcita que precipita se ha estimado a partir de la teoría de la nucleación y crecimiento cristalino. Esta superficie es al menos dos órdenes de magnitud inferior a la de la dolomita, estimada a partir de un modelo geométrico de fracturas. La diferencia entre la superficie reactiva de ambos minerales es un factor clave en el desarrollo de porosidad asociada a la disolución/precipitación. La dedolomitización y generación de porosidad tiene lugar sobre todo en el primer metro de una columna vertical de acuífero, mientras que aguas abajo el reemplazamiento se atenúa y no genera porosidad.

Palabras clave: Modelización geoquímica, hidroquímica, dedolomita, transporte reactivo.

ABSTRACT

The replacement of dolomite with calcite (dedolomitization) has been analyzed by means of two numerical models of reactive transport. The results of successive calculations under different scenarios have been compared with the observations made on the dedolomites developed on the Triassic strata from Prades (Tarragona, Spain).

The model based on the local equilibrium assumption for water-rock interaction does not predict the development of the porosity associated to the replacement. The model based on kinetic laws for mineral dissolution and precipitation does predict the observed proportions of calcite, dolomite and porosity.

The result of modeling under kinetic laws is sensitive to parameters such as the flow velocity, the chemical composition of the recharge water and the reactive surface of the minerals. The replacement and associated porosity is only formed for infiltration flows higher than 100 mm/year. The water has a neutral to slightly alkaline pH, far from equilibrium with carbonates and the atmosphere. The calcium concentrations must be one order of magnitude higher than the average of surficial waters, probably due to sulfate dissolution. The reactive surface of dolomite has been estimated from a simple geometric model of fractures, whereas that of calcite has been inferred from calculations based on nucleation and crystal growth theory. The reactive surface of calcite appears to be

* Institut de Ciències de la Terra (J. Almera). CSIC. Martí Franquès, s/n. 08028 Barcelona.

** Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad de La Coruña. Campus de Elviña, s/n. 15192 La Coruña.

several orders of magnitude lower than that of dolomite, in agreement with what is required for reactive transport calculations to generate porosity. The dedolomitization and associated porosity takes place in the first meter of aquifers, whereas downstream the replacement vanishes and does not create porosity.

Key words: Geochemical modeling, hydrochemistry, dedolomite, reactive transport.

Introducción

A pH neutro o ligeramente alcalino y a temperaturas algo inferiores a 25° C, condiciones habituales de muchas aguas superficiales y subterráneas, los minerales evaporíticos presentan valores altos de la constante cinética de disolución, del orden de 10^{-6} mol/m²/año para el yeso y la anhidrita (James y Lupton, 1978), y órdenes de magnitud superiores para los cloruros. Por el contrario, la cinética de la disolución de los silicatos es mucho más lenta: entre 10^{-9} y 10^{-14} mol/m²/s (Lasaga, 1984). Como consecuencia de lo anterior, en el caso de las evaporitas los modelos geoquímicos basados en la hipótesis del equilibrio químico local dan lugar a predicciones acertadas sobre las secuencias minerales y sobre la evolución de las salmueras en cuencas evaporíticas (Eugster *et al.*, 1980; Ayora *et al.*, 1994). En cambio, en el caso de los silicatos, la hipótesis de equilibrio químico local resulta poco eficaz en la predicción de las secuencias minerales de los perfiles de meteorización de las rocas (Lasaga, 1984; Steefel y Van Cappelen, 1990).

En las mismas condiciones físico-químicas, el comportamiento cinético de la disolución/precipitación de los carbonatos es intermedio entre el de las evaporitas y los silicatos: del orden de 10^{-7} y 10^{-8} mol/m²/s (Chou *et al.*, 1989). La calcita y la dolomita son constituyentes importantes de la corteza terrestre y su comportamiento geoquímico ha sido objeto de modelizaciones predictivas. Sin embargo, la validez de la hipótesis de equilibrio químico local para estos minerales, en condiciones normales del flujo de agua subterránea, no ha sido analizada todavía. El objeto de este trabajo es discutir la validez de la hipótesis de equilibrio local, así como la sensibilidad de algunos de los parámetros físico-químicos que más influyen en un proceso de disolución/precipitación de carbonatos.

La metodología de trabajo está basada en la simulación numérica del transporte de soluto en condiciones de flujo estacionario acoplado a reacciones químicas entre los minerales y el agua. Para el cálculo de estas reacciones se ha adoptado un modelo basado en la hipótesis de equilibrio local, y otro basado en una ley cinética experimental. Los cálculos se han realizado para diferentes valores de varios parámetros físico-químicos, como la veloci-

dad del flujo, la superficie reactiva de los minerales y la composición de la solución percolante. Se ha utilizado un ejemplo de campo para contrastar los resultados de los cálculos numéricos con las texturas observadas en muestras de mano y lámina delgada.

Modelización del transporte de soluto reactivo

Acoplamiento de transporte de soluto y reacciones químicas

La ecuación de transporte de un soluto reactivo *i* (en una dimensión) puede expresarse como:

$$\phi \frac{\partial U_i}{\partial t} = -q \frac{\partial U_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D \frac{\partial U_i}{\partial x} \right) + \phi R_i \quad i = 1 \dots N_c \quad (1)$$

donde U_i es la concentración de soluto en solución (ML⁻³); q , es el caudal unitario (LT⁻¹); D , es un término que engloba la difusión molecular y la dispersión mecánica (L²T⁻¹); ϕ , la porosidad del medio; R_i , la fuente/sumidero de soluto debido a las reacciones de disolución/precipitación (ML⁻³T⁻¹) y, N_c el número de solutos en solución.

Las ecuaciones de tipo (1) constituyen un sistema de N_c ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (EIDP) con $N_c + N_c$ incógnitas (U_i , R_i). La resolución del sistema es posible mediante la elección de un conjunto de N_c especies acuosas, denominadas especies primarias, cuyas concentraciones constituyen las nuevas variables c_i . Se trata de encontrar expresiones de U_i y R_i en función de c_i .

La concentración total de soluto en solución U_i es la suma de especies acuosas disueltas, y siempre puede expresarse en función de las concentraciones de las especies primarias c_i :

$$U_i = c_i + \sum_{j=1}^{N_s} v_{ji} x_j \quad i = 1 \dots N_c \quad (2)$$

$$x_j = \gamma_j^{-1} K_j^{-1} \prod_{k=1}^{N_c} c_k^{v_{jk}} \gamma_k^{v_{jk}} \quad j = 1 \dots N_s \quad (3)$$

donde c_i , es la concentración de la i -ésima especie acuosa primaria; x_j , la de la j -ésima especie acuosa no primaria; v_{ji} , es el coeficiente estequiométrico de la especie primaria i en la reacción de disociación de la especie j ; K_j , la constante de equilibrio de dicha reacción; γ , son los coeficientes de actividad termodinámica de las especies acuosas correspondientes y, N_X , el número de especies no primarias.

Sin embargo, la expresión R_i en función del conjunto de c_i depende del tipo de modelo adoptado para la descripción de las reacciones químicas, cinético o de equilibrio. Esta opción determina estrategias diferentes de resolución matemática. En la modelización de las reacciones de disolución-precipitación bajo un enfoque cinético se ha adoptado una expresión empírica derivada de experimentos de disolución:

$$R_i = - \sum_{m=1}^{N_p} v_{mi} \frac{\partial p_m}{\partial t} \quad i = 1 \dots N_c \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_m}{\partial t} &= -k_m \sigma_m (1 - \Omega_m)^{n_m} = \\ &= -k_m \sigma_m \left(1 - \frac{\prod_{i=1}^{N_c} c_i^{v_{mi}} \gamma_i^{v_{mi}}}{K_m} \right) n_m \quad m = 1 \dots N_M \end{aligned} \quad (5)$$

donde p_m son los moles del m -ésimo mineral disueltos/precipitados (ML^{-3}); v_{mi} , es el coeficiente estequiométrico de la i -ésima especie primaria i en la reacción de disolución del mineral m ; K_m , es la constante de equilibrio de dicha reacción; k_m , es la constante de disolución del mineral m ($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$); σ_m , es su superficie reactiva específica (L^{-1}); Ω_m , es el estado de saturación, n es un valor experimental u orden de reacción de disolución y N_M es el número de minerales involucrados.

Las ecuaciones (2) a (5) permiten expresar los valores de U_i y R_i de la ecuación de transporte como funciones explícitas de c_i . Se obtiene así un sistema de N_C EDPs no lineales semejantes a la ecuación (1), que puede resolverse mediante un método iterativo de tipo Newton-Raphson. Una vez conocido el vector de concentraciones c_i , los valores de U_i y R_i pueden obtenerse a partir de ellas mediante las ecuaciones (2) a (5). Este método de cálculo es el utilizado en el programa MONEK. Un enfoque semejante, denominado de sustitución directa, puede encontrarse en Steefel y Lasaga (1994).

La modelización de las reacciones de disolución-precipitación bajo la hipótesis de equilibrio local no

permite obtener una expresión explícita de R_i en función del vector de concentraciones c_i , por lo que la estrategia de resolución matemática se basa en resolver de forma iterativa las N_C EDP's de transporte y un conjunto de ecuaciones correspondientes a reacciones químicas. Para ello, en la iteración k , la ecuación de transporte se resuelve con un valor de R_i conocido (igual al de la iteración $k-1$):

$$\phi \frac{\partial T_i}{\partial t} = -q \frac{\partial U_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D \frac{\partial U_i}{\partial x} \right) + \phi R_i \quad i = 1 \dots N_c \quad (6)$$

donde T_i son los valores nodales de concentración total de soluto (ML^{-3}), que se diferencian de U_i porque contienen una parte no determinada de soluto correspondiente a reacciones de disolución-precipitación.

Los principios de conservación de la masa y del equilibrio químico permiten calcular el valor de r_i , la parte de T_i que corresponde a reacciones de disolución-precipitación:

$$T_i = U_i + r_i = c_i + \sum_{j=1}^{N_X} v_{ji} x_j + \sum_{m=1}^{N_M} v_{mi} p_m \quad i = 1 \dots N_c \quad (7)$$

$$1 = K_m^{-1} \prod_{i=1}^{N_c} c_i^{v_{mi}} \gamma_i^{v_{mi}} \quad m = 1 \dots N_M \quad (8)$$

Las ecuaciones (7), (3) y (8) forman un sistema de $N_C + N_X + N_M$ ecuaciones algebraicas no lineales (EA), que permiten calcular los valores de c_i , x_j y p_m . Los valores de r_i en la iteración k se acumulan en el término fuente R_i y se inicia un nuevo ciclo $k+1$. El ciclo iterativo se repite hasta que la norma del vector $r_i^{k+1} - r_i^k$ es menor de un valor de tolerancia fijado. Este método se halla implementado en el programa MONEQ, y es semejante al descrito en Cederberg *et al.* (1985) y Yeh y Tripathi (1991). Una descripción detallada de los métodos de cálculo empleados en los programas MONEK y MONEQ se halla en Samper y Ayora (1993).

Cinética versus equilibrio

En los procesos de flujo y reacciones químicas acopladas el concepto de reacción lenta o rápida depende de la comparación entre la velocidad de la reacción química y la velocidad del flujo. Por lo tanto, el carácter de una determinada reacción se debe establecer comparando su tiempo característicos t_Q (necesario para alcanzar una situación próxi-

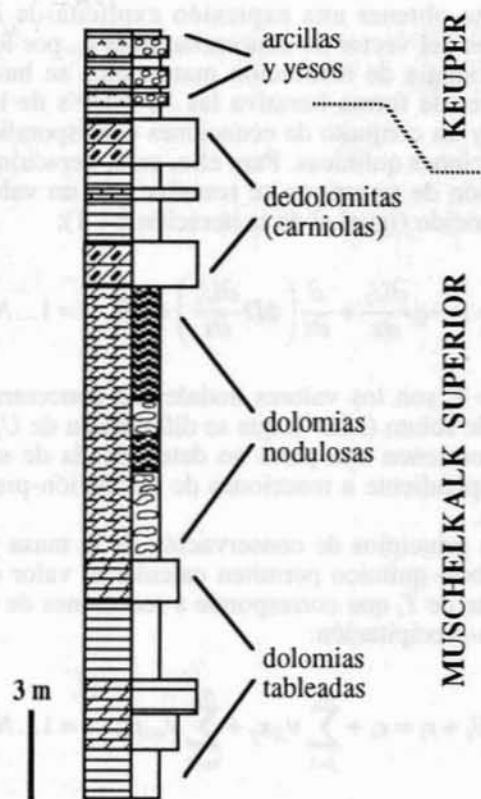


Fig. 1.—Esquema de la situación estratigráfica de las dedolomititas (Muschelkalk superior) y de las arcillas y evaporitas (Keuper), en la carretera de L'Aixàbega (Prades). Modificado de Taberner y Santisteban (1991).

ma al equilibrio) con el resto de tiempos característico de otras reacciones y con los tiempos hidrodinámicos convectivo, t_c , y difusivo, t_D .

La reacción más lenta del proceso es la precipitación de la calcita. Por lo tanto, el tiempo químico puede considerarse igual a la inversa de la velocidad efectiva de esta reacción. El único tiempo hidrodinámico considerado en nuestros cálculos es el convectivo. La comparación entre los tiempos característicos puede establecerse de manera simplificada mediante un número adimensional (ver Samper y Ayora, 1993):

$$D_I = \frac{t_c}{t_q} = k_m^* \frac{L}{v} = v_{mi} \sigma_i \frac{k_m}{C_{eq}} \frac{L}{v} \quad (9)$$

donde D_I es el número de Dämkohler (Domenico y Schwartz, 1990); k_m^* es la velocidad efectiva y k_m es la constante cinética de disolución/precipitación del mineral m ; v_{mi} es el coeficiente estequiométrico del soluto i en el mineral m ; σ_m la superficie reactiva

específica; C_{eq} , la concentración del soluto i en equilibrio entre el mineral y la solución; L , una distancia característica (Δx de la discretización numérica) y, V , la velocidad real del agua en el acuífero.

Dedolomitización: modelo geoquímico

Las dedolomititas de Prades

El caso escogido para su estudio es el de los niveles de dolomías triásicas de facies Muschelkalk superior situadas en el sector de Prades (Cadenas Costeras Catalanas). Sobre estas dolomías se sitúa la serie detrítica yesífera del Triásico superior (facies Keuper). Detalles sobre las características sedimentológicas de la serie triásica se encuentran en Calvet *et al.* (1990).

La parte alta de las dolomías del Muschelkalk superior (unidad Capafonts; Calvet *et al.*, 1990) consiste en dolomicritas, dolomías tableadas y dolomías nodulosas (fig. 1). Los tamaños de grano de las dolomías están controlados por las facies sedimentarias. Las dolomicritas presentan tamaños del orden de pocas micras. Las dolomías tableadas están formadas por cristales zonados de dolomita con hábito romboédrico-lenticular de un tamaño entre 70 y 125 μm , y las dolomías nodulosas están formadas por cristales de hábito romboédrico-lenticular, formando agregados de unos 2 cm de diámetro, y por cristales de forma rectangular de una longitud máxima de 320 μm y mínima de 250 μm . La porosidad intercrystalina original es menor en las dolomicritas. Detalles de estas características sedimentológicas y texturales se hallan en Santisteban y Taberner (1987 y 1991).

En el techo de la serie dolomítica, justo en el contacto con las arcillas y evaporitas de la facies



Fig. 2.—Aspecto de la porosidad cavernosa de una «carniola» desarrollada sobre dolomía de grano grueso.

Keuper, las dolomías presentan un tramo de 1 a 5 m con abundantes texturas de disolución acompañadas de precipitación de calcita. Los procesos de disolución y remplazamiento están siempre vinculados a pequeñas fracturas, rellenas por calcita, y a partir de las cuales se desarrolla el frente de dedolomitización. La geometría del frente está, pues, controlada por la red de fracturas.

La porosidad inicial de las distintas facies sedimentarias de dolomía condicionó la circulación de agua y, por tanto, los procesos de disolución y/o remplazamiento de las dolomías. Así, las dolomicritas están mejor preservadas y los procesos de disolución y remplazamiento limitados a las zonas cercanas a pequeñas fracturas de tamaño milimétrico o menor. En cambio, las dolomías de grano grueso presentan grandes cavidades de disolución asociadas a fracturas dando origen a una roca cavernosa o «carniola» (fig. 2). En algunos casos estas carniolas también presentan zonas de remplazamiento en las que las texturas originales se han preservado implicando procesos de disolución de dolomita y precipitación de calcita a la escala del cristal. La disolución de la dolomita va acompañada de precipitación de calcita en las mismas cavidades. La preservación por la disolución de pequeñas fracturas previamente rellenas de calcita (fig. 3) confirma que la solución responsable de la disolución de dolomía alcanza rápidamente la saturación respecto a la calcita. De acuerdo con esta observación, el relleno de cavidades por generaciones de calcita drusiforme, a escala microscópica, solo ocasionalmente se halla interrumpido por fenómenos de disolución.

Proceso global

Las dedolomitas son rocas formadas por el remplazamiento de dolomita por calcita (Evamy, 1967). Este proceso se debe a la interacción de las rocas dolomíticas con aguas meteóricas percolantes, previamente enriquecidas en Ca mediante la disolución de yeso/anhidrita. Paralelamente al remplazamiento por calcita, la porosidad inicial de la roca dolomítica, del orden de 10^{-2} , se incrementa hasta valores del orden de 10^{-1} . Este hecho convierte a las dedolomitas en una roca reservorio de alta permeabilidad (Deike, 1990).

La reacción global que describe la disolución de x moles de dolomita y la precipitación de y moles de calcita puede plantearse como:

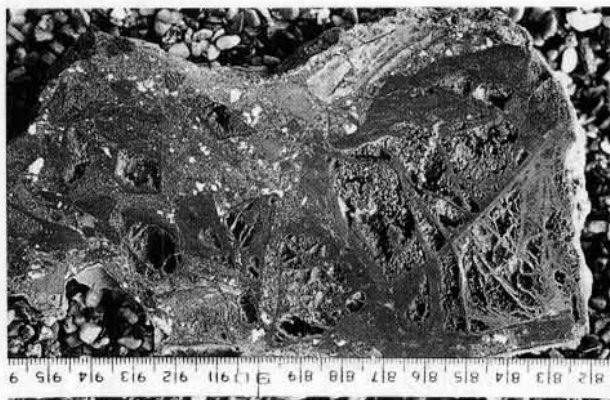
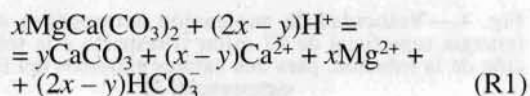


Fig. 3.—Detalle del remplazamiento de dolomita (textura brechosa, gris claro) por calcita (rojo, gris oscuro en la fotografía) asociado al desarrollo de porosidad. Pequeñas vetas de calcita (relleno de fisuras) son respetadas poniendo de manifiesto que la calcita es estable mientras la dolomita es disuelta. Sección de roca teñida con ferricianuro potásico y rojo de alizarina.

Si la reacción se produce en un sistema cerrado, sin aporte externo de masa, por cada mol de dolomita disuelta precipita un mol de calcita ($x = y$). Si existe un aporte externo de z moles de Ca^{2+} , el número de moles de calcita precipitadas puede ascender hasta el doble de los moles de dolomita disuelta ($y = x + z$, para $z < x$, e $y = 2x$, para $z \geq x$). Si existe un aporte externo de Ca^{2+} y HCO_3^- , el número de moles de calcita precipitados puede exceder al doble de los de dolomita disueltos ($y = x + z$, siendo z el menor de los aportes).

Disolución de dolomita

La cinética de disolución de la dolomita ha sido investigada mediante pérdida de peso de fragmentos de exfoliación (Busenberg y Plummer, 1982). Los datos empíricos satisfacen la ecuación:

$$k_{\text{do}} = k_1 a_{\text{H}^+}^n + k_2 a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^n + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}}^n - k_4 a_{\text{HCO}_3^-} \quad (10)$$

con $n = 0.5$. Más recientemente, Chou *et al.* (1989) han obtenido datos sobre la disolución de la dolomita en un reactor de flujo continuo. La ley empírica obtenida es:

$$k_{\text{do}} = k_1 a_{\text{H}^+}^n + k_2 a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^n + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}}^n - k_4 a_{\text{HCO}_3^-} \quad (11)$$

con $n = 0.75$. Los valores de velocidad de disolución obtenidos por Busenberg y Plummer (1982) son un orden de magnitud inferior a pH bajos. Sin embargo, a pH mayores de 7 y valores de P_{CO_2} bajos, la velocidad de disolución es prácticamente constante e independiente de estos parámetros. Por

lo tanto, para las condiciones descritas en el presente trabajo, la constante cinética de disolución de la dolomita se ha considerado constante e igual a $2,2 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^{-2}\text{s}^{-1}$, el valor de k , dado por Chou *et al.* (1989).

Precipitación de calcita

El proceso de precipitación de calcita se describe mediante tres fases diferentes: nucleación, maduración (Ostwald ripening) y crecimiento.

Nucleación

El inicio de la formación de cristales tiene lugar cuando la sobresaturación alcanza un valor crítico. Un cierto grado de sobresaturación es necesario para compensar la contribución positiva de la energía superficial del cristal a la energía libre del sistema:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{vol}} + \Delta G_{\text{supf}} = -nk_B T \ln \Omega + \sigma A \quad (12)$$

donde ΔG , es la energía libre de formación del cristal, los subíndices corresponden a las contribuciones de la energía libre del conjunto del cristal (vol) y la energía superficial (supf); n , es el número de átomos que forman el cristal; k_B , es la constante de Boltzmann; T la temperatura (Kelvin); Ω , la sobresaturación; A , el área de la interfase sólido-solución y, σ , la energía libre de dicha interfase (97 mJ/m^{-2} para la calcita; Van Cappellen, 1990; en Steefel y Van Cappellen, 1990).

Si la nucleación tiene lugar sobre un sustrato sólido (nucleación heterogénea), y suponemos que los cristales tienen forma de semiesfera, la energía libre de formación y el radio crítico, necesario para que los núcleos sigan creciendo, se pueden obtener a partir de (Nielsen, 1964):

$$\Delta G^* = \frac{\pi \sigma^3 v^2}{3(k_B T \ln \Omega)^2} \quad (13)$$

$$r^* = \frac{v \sigma}{k_B T \ln \Omega} \quad (14)$$

donde v , es el volumen de una fórmula unidad de sólido. La energía libre molar de nucleación se obtiene sustituyendo el volumen de la fórmula unidad v por el volumen molar V .

La velocidad de nucleación heterogénea J , es decir, el número de núcleos formados por unidad de

volumen de solución y de tiempo, se calcula a partir de:

$$J = J_0 e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \quad (15)$$

donde J_0 es proporcional al número de iones adsorbidos por unidad de superficie y a la frecuencia de saltos de los iones adsorbidos a posiciones de crecimiento. El valor de J_0 puede obtenerse a partir de cálculos complejos (Steefel y Van Cappellen, 1990), aunque normalmente se aproxima a un valor de $10^{37} \text{ núcleos/m}^{-3}\text{s}^{-1}$. De la dependencia exponencial de J respecto a $\ln \Omega$ [ecuaciones (13) y (15)], se deduce que el valor de J es próximo a cero por debajo de la sobresaturación crítica, y aumenta drásticamente para saturaciones superiores a la crítica (fig. 4). Para una sobresaturación de 2,2, el radio crítico de la calcita calculado [ecuación (14)] es de 3,5 nm, un valor comprendido entre los límites esperados para la mayoría de minerales sedimentarios (Berner, 1980).

Es conocido que la presencia de iones de Mg en la solución inhibe la nucleación de calcita. Los experimentos de precipitación de calcita a partir de soluciones semejantes a agua marina con y sin Mg muestran que para concentraciones de Mg superiores al 5 % de la concentración de agua marina ($>3 \text{ mmol/l}$) la precipitación de calcita requiere una sobresaturación 2,5 veces superior a la requerida en soluciones sin Mg (Berner, 1975). Este autor atribuye

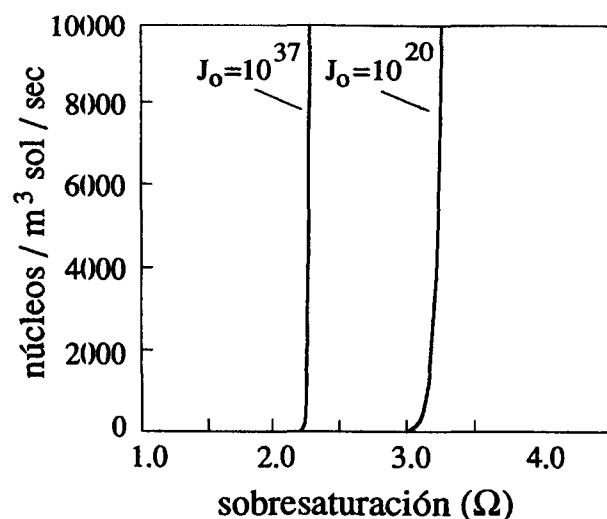


Fig. 4.—Velocidad de nucleación heterogénea de calcita (energía superficial de 97 mJ/m^{-2}) respecto a la sobresaturación de la solución, para dos valores extremos del factor pre-exponencial J_0 .

ye el incremento del umbral de sobresaturación a la formación de calcita magnésica con una energía superficial muy alta. Sin embargo, trabajos más recientes apuntan al papel inhibitor del Mg en la superficie de los núcleos de calcita debido a su resistencia a la deshidratación (Reddy y Wang, 1980; Mucci y Morse, 1983). En este caso el efecto inhibitor del Mg puede incorporarse a los cálculos anteriores mediante una reducción de la frecuencia de llegada de iones a lugares de crecimiento. Así, una disminución de los valores de J_0 a 10^{20} núcleos/m³/s⁻¹, el valor límite esperado (Nielsen, 1964), produce un incremento en el umbral de sobresaturación hasta un valor de 3,0 (fig. 4). Este incremento no modifica significativamente los resultados de los cálculos presentados en este trabajo, y por lo tanto se ha mantenido una sobresaturación crítica de 2,2, por encima de la cual precipita la calcita.

Maduración (Ostwald ripening)

Una vez que la nucleación tiene lugar se dispone de un gran número de cristales. Debido a su mayor energía superficial por unidad de masa, los cristales pequeños tienen una mayor solubilidad que los mayores. Esta es la fuerza motriz de un proceso de redistribución de masa desde los cristales pequeños a los mayores, conocido como maduración (Ostwald ripening).

La relación entre el radio y la solubilidad de los cristales se deduce de una extensión de la ecuación de Gibbs-Thomson, que describe la presión de vapor en equilibrio con una gota de líquido. La relación entre la solubilidad de una partícula de radio r y otra de radio crítico r^* viene dada por la expresión (Nielsen, 1964):

$$\frac{c_r}{c_{r^*}} = \frac{2\sigma V}{RT} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^*} \right) \quad (16)$$

Esta ecuación es estrictamente válida en el caso de una solución ideal. Dada la baja fuerza iónica de las soluciones involucradas en este trabajo (10^{-2} mol/kg), la ecuación anterior se ha supuesto una buena aproximación. De la ecuación (16) se deduce que una partícula con $r < r^*$ es más soluble que una de radio crítico y se disolverá, mientras que una partícula con $r > r^*$ continuará creciendo. La ecuación (16) indica también que los cristales mayores crecen más rápidamente que los más pequeños.

Como en el modelo la precipitación de calcita depende de su superficie reactiva, es importante estimar este parámetro y su evolución en el tiempo.

La superficie reactiva depende del número de cristales de cada tamaño presentes en el sistema en un tiempo dado. El número de cristales aumenta constantemente debido a la nucleación y es modificado por la maduración. El tamaño de los mismos aumenta debido al crecimiento y es modificado por la maduración.

La superficie reactiva de calcita se ha calculado siguiendo el modelo propuesto por Steefel y Van Cappellen (1990). La distribución de tamaños de cristales se puede contabilizar mediante una variable continua, la densidad de población n , definida como:

$$n = \frac{dN}{dr} \quad (17)$$

donde N es el número acumulativo de cristales de radio menor o igual a r . El número total de cristales de radio comprendido entre dos radios se calcula integrando la densidad de población entre estos dos radios.

Teniendo en cuenta que el proceso de crecimiento lineal aumenta el tamaño de todos los granos por igual, y teniendo en cuenta que la masa se conserva durante la maduración, se puede establecer la ecuación de continuidad siguiente para la evolución de la densidad de población (Steefel y Van Cappellen, 1990):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = v_c \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{\partial(v_{ost}n)}{\partial r} - \frac{3v_{ost}n}{r} \quad (18)$$

donde v_c , es la velocidad de crecimiento lineal [$v_c = kV$ m/s⁻¹], siendo k la velocidad de crecimiento experimental de la calcita (ver apartado siguiente), V su volumen molar, y v_{ost} , la velocidad de maduración, que depende de la solubilidad del cristal respecto a la del radio crítico:

$$v_{ost} = kV \left(\frac{c_r}{c_{r^*}} - 1 \right) \quad (19)$$

La nucleación asegura la adición de cristales a la población. Los cristales crecen según la ley lineal de crecimiento modificada por la maduración. Los cristales que alcanzan el tamaño límite contactan con sus vecinos, y se eliminan del cálculo de superficie. Por lo tanto, la ecuación (18) se ha integrado numéricamente entre el radio crítico r^* y un límite superior de 1 mm, el valor aproximado del tamaño de grano de la calcita observado en secciones delgadas de las dedolomitas. El producto del número de cristales de cada clase por su superficie respectiva

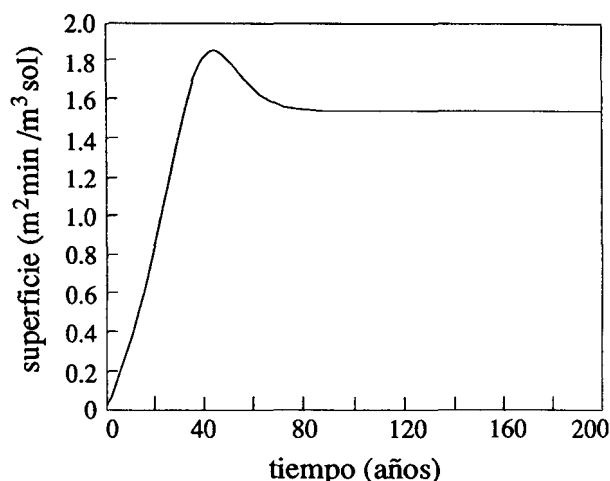


Fig. 5.—Evolución de la superficie reactiva específica de calcita. El valor máximo de superficie previo al estado estacionario se alcanza antes del primer contacto entre cristales en crecimiento.

(supuestos semiesferas) permite conocer la superficie total reactiva de la calcita que precipita (fig. 5). El valor de superficie reactiva específica empleado en la mayoría de cálculos de precipitación de la calcita ha sido constante e igual a $1 \text{ m}^2 \text{ mineral/m}^3 \text{ solución}$ (tabla 1).

Crecimiento

La cinética del crecimiento de la calcita ha sido estudiada mediante el método de la velocidad inicial (Inskeep y Bloom, 1985; Nancollas y Reddy, 1971), así como a partir leyes inversas en experimentos de disolución (Plummer *et al.*, 1978; Chou *et al.*, 1989).

A pesar de las diferencias entre los diversos experimentos, a pH por encima del neutro y valores bajos de P_{CO_2} , la relación entre la velocidad de precipitación y la composición de la solución es aproximadamente lineal en todos los casos.

Los experimentos de crecimiento de calcita en presencia de otros iones muestran, sin embargo, una ley cinética más compleja. Así, la presencia de Mg^{2+} en concentraciones mayores de $2 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ reduce notablemente la velocidad de crecimiento (Reddy y Wang, 1980). El papel inhibitor del Mg^{2+} en el crecimiento de la calcita se ha contabilizado mediante una ley empírica (Mucci y Morse, 1983):

$$\frac{\partial p_m}{\partial t} = -k_m \sigma_m (1 - \Omega_m)^n \quad (20)$$

donde k_m aumenta y n varía entre 3,0 y 3,7 a medida que la relación $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ aumenta. Dado que en el caso de la dedolomitización presentado los valores de esta relación son siempre inferiores a 1, el valor considerado para la velocidad de crecimiento de la calcita es $2,25 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{-1}$ (Mucci y Morse, 1983; tabla 4).

Resultados

Para ilustrar las dos opciones de modelización posibles, el proceso de dolomitización se ha simulado con: 1) la condición de equilibrio local (programa MONEQ), y 2) la ley cinética descrita para la disolución de dolomita y precipitación de la calcita (programa MONEK).

Condiciones iniciales y de contorno

Las observaciones texturales evidencian que el proceso de reemplazamiento consiste mayoritariamente en la disolución de dolomita y precipitación de calcita en fracturas y cavidades. Por lo tanto, se supondrá que la precipitación de calcita se produce a expensas del HCO_3^- , Mg^{2+} y Ca^{2+} de la solución, sin ninguna limitación de transporte hasta la superficie de los cristales. El transporte considerado en nuestro caso es convectivo y dispersivo a través de fracturas interconectadas.

En la roca próxima al contacto con la fractura puede observarse la precipitación de calcita sellando la porosidad original. Esta precipitación podría atribuirse a la difusión de materia en la roca a partir de las fracturas (Steefel y Lichtner, 1994). El volumen de materia involucrado en este proceso es netamente inferior al involucrado en las fracturas y cavidades y no ha sido considerado en este estudio.

Tabla 1.—Valor de los parámetros utilizados en los cálculos

Longitud de la columna de acuífero (m)	10
Recarga de infiltración (mm/año)	100
Velocidad real del agua (m/año)	10
Porosidad inicial	0,01
Dispersión numérica ($\text{m}^2/\text{año}$)	55
Velocidades de reacción:	
Disolución dolomita ($\text{mol/m}^2/\text{s}$)	$2,20 \times 10^{-8}$
Precipitación calcita ($\text{mol/m}^2/\text{s}$)	$2,25 \times 10^{-9}$
Superficie reactiva ($\text{m}^2 \text{ mín./m}^3 \text{ sol}$):	
Dolo nita	4×10^3
Calcita	1
Volumen molar (cm^3/mol):	
Dolo nita	64,34
Calcita	36,93

Tabla 2.—Composición química del agua inicial en los poros y del agua de recarga (IS = índice de saturación)

	Inicial poros (mol/kg)	Recarga (mol/kg)
Ca	$1,27 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-3}$
Mg	$9,85 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-4}$
Na	$3,40 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-4}$
K	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-5}$
SO ₄	$3,46 \times 10^{-2}$	$3,50 \times 10^{-3}$
ΣC	$9,65 \times 10^{-4}$	$7,80 \times 10^{-4}$
Cl	$1,00 \times 10^{-2}$	$3,50 \times 10^{-4}$
pH	7,55	7,10
IS (calcita)	0,00	-0,70
IS (dolomita)	0,00	-2,70
P _{CO₂}	-3,00	-2,50

Los parámetros físicos y químicos utilizados en los cálculos se incluyen en las tabla 1 y 2, y los correspondientes al modelo termodinámico en la tabla 3. Se ha supuesto una capa de dolomita de 10 m de potencia con porosidad inicial de la roca de 0,01, en forma de fracturas de 0,5 mm de apertura, lo que equivale a una superficie reactiva del orden de $4 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$. De acuerdo con el modelo de nucleación y crecimiento descrito anteriormente se ha supuesto una superficie reactiva de cristalización de la calcita del orden de 1 m^{-1} . La recarga se ha asumido constante e igual a 100 mm/año, un valor equivalente a la infiltración en un clima templado húmedo.

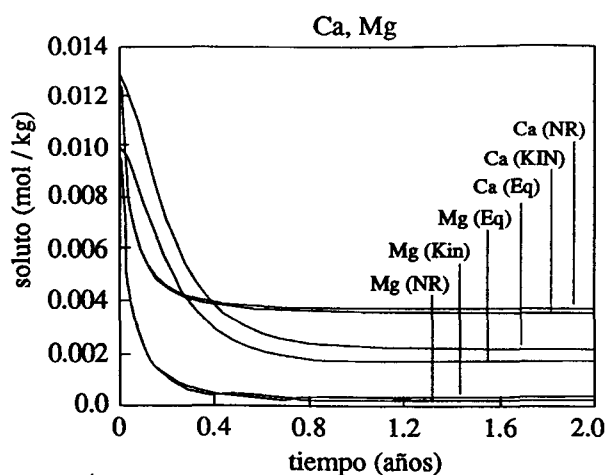
La composición química del agua inicialmente en

los poros cumple únicamente la condición de equilibrio con la calcita y la dolomita. La concentración de solutos en el agua de recarga se ha tomado igual a la media mundial de los ríos (Berner y Berner, 1987), con incremento de CO₂ debido a su paso por el suelo ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-2,5} \text{ bar}$), y arbitrariamente enriquecida en CaSO₄ por disolución de yeso/anhidrita (tabla 2).

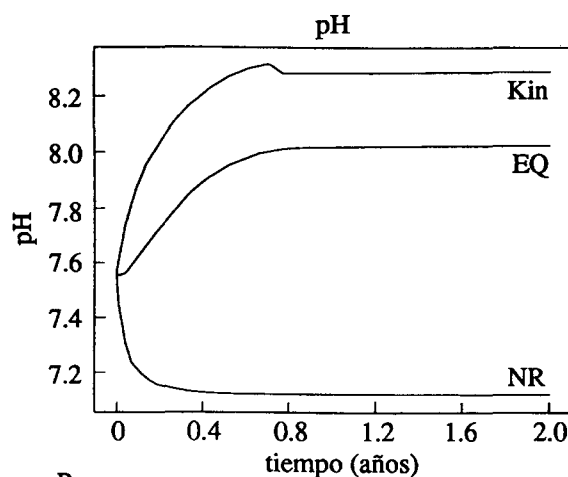
Se ha simplificado el sistema a una columna unidimensional de acuífero con la recarga en el extremo superior. La resolución numérica de las EDP's de tipo (1) se ha realizado mediante diferencias finitas centradas, con celdas de 1 m de longitud. El valor de la difusión molecular se ha supuesto des-

Tabla 3.—Reacciones consideradas en el modelo geoquímico de especiación acuosa y disolución/precipitación. Los valores de constantes de equilibrio provienen de la base de datos termodinámicos del programa PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980)

	Log K
<i>Especies acuosas primarias:</i>	
H ₂ O, Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , H ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ⁼ , CO ₃ ⁼	
<i>Especies acuosas secundarias:</i>	
OH ⁻ = H ₂ O - H ⁺	13,998
HCO ₃ ⁻ = CO ₃ ⁼ + H ⁺	-10,329
CO ₂ = CO ₃ ⁼ + 2H ⁺ - H ₂ O	-16,681
CaSO ₄ ⁰ = SO ₄ ⁼ + Ca ²⁺	-2,309
MgSO ₄ ⁰ = SO ₄ ⁼ + Mg ²⁺	-2,370
NaSO ₄ ⁻ = SO ₄ ⁼ + Na ⁺	-0,70
KSO ₄ ⁻ = SO ₄ ⁼ + K ⁺	-0,85
CaHCO ₃ ⁺ = CO ₃ ⁼ + H ⁺ + Ca ²⁺	-11,435
MgHCO ₃ ⁺ = CO ₃ ⁼ + H ⁺ + Mg ²⁺	-11,397
<i>Minerales:</i>	
CaMg(CO ₃) ₂ = 2CO ₃ ⁼ + Ca ²⁺ + Mg ²⁺	-17,09
CaCO ₃ = CO ₃ ⁼ + Ca ²⁺	-8,48



A.



B.

Fig. 6.—Evolución de la concentración de soluto (a) y del pH (b) en el primer metro de columna en tres escenarios diferentes: NR = transporte no reactivo (el estado estacionario coincide con el tiempo de llegada de la recarga); EQ = transporte reactivo bajo la hipótesis de equilibrio local; KIN = transporte reactivo bajo una ley cinética. Las condiciones físico-químicas de los cálculos se hallan en las tablas 1 y 2.

preciable y la dispersión se ha supuesto equivalente a la dispersión numérica (tabla 1). El estado estacionario en el primer metro de columna se alcanza antes de 1 año (fig. 6a y b).

Resultados de los cálculos

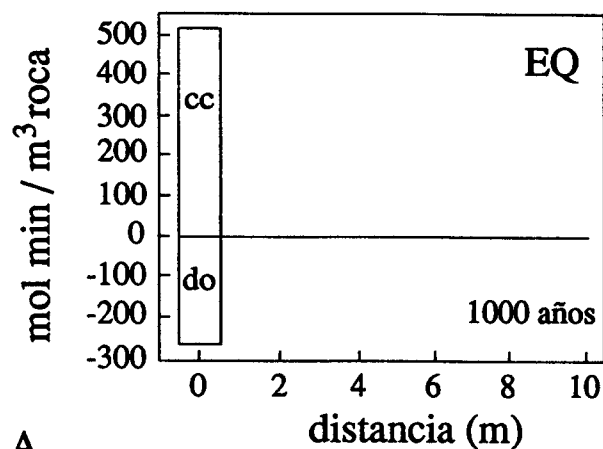
Con los valores de los parámetros utilizados en los cálculos (tabla 1), y para una concentración de calcio en equilibrio C_{eq} de $3,6 \text{ mol/m}^3$, el valor de D_I para la dolomita es superior a 10, por lo que la disolución de este mineral está controlada por el

transporte de soluto y no es significativa para el comportamiento de la reacción global. Por el contrario, en las mismas condiciones, el valor de D_I para la calcita es de 10^{-3} , es decir la velocidad de la reacción de precipitación de la calcita es netamente inferior a la velocidad del flujo advectivo y su desarrollo controla el proceso de dedolomitización. Teniendo en cuenta que el valor de D_I de la reacción más lenta es netamente inferior a 1, es de esperar que la hipótesis de equilibrio local en la modelización de la dedolomitización no sea realista.

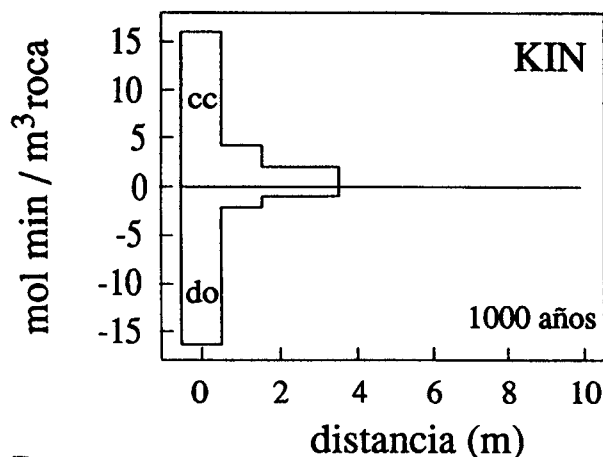
El resultado de los cálculos bajo la hipótesis de equilibrio local, muestra que la intrusión de la solución diluida produce la disolución de la dolomita y la precipitación de la calcita en el primer metro de columna. Del principio de equilibrio químico se deduce que las velocidades de disolución y precipitación son idénticas. De acuerdo con la estequiometría de la reacción (R1), y teniendo en cuenta el exceso de Ca^{2+} y la baja concentración de HCO_3^- de la solución percolante, el número de moles de calcita precipitada es aproximadamente el doble que el de dolomita disuelta (fig. 7a). Dado que el volumen molar de la dolomita es inferior al doble del de la calcita (tabla 1), el proceso de dedolomitización bajo la hipótesis de equilibrio local conduce a una disminución de porosidad. Como consecuencia el primer metro de columna de roca resultaría impermeable en pocos años (fig. 8), lo que contradice claramente las observaciones.

En el caso del enfoque cinético se observa que la masa de mineral involucrada en el proceso es un orden de magnitud inferior a la del caso anterior, y sobre todo que la estequiometría de la reacción global (R1) no se conserva. Debido a la menor superficie de crecimiento y a la menor velocidad de reacción, la masa de calcita precipitada es netamente inferior al doble de los moles de dolomita disueltos ($y < 2x$), a pesar del exceso de Ca^{2+} aportado por la solución (fig. 7b). Como consecuencia, y de acuerdo con las observaciones, el proceso de reemplazamiento conduce a un incremento de porosidad (fig. 8). En las condiciones expuestas en las tablas 1 y 2, la porosidad puede alcanzar valores de 0,2 o superiores en un período de tiempo del orden de 10^5 años.

En concordancia con la transferencia de masa a/de los minerales, en el caso de equilibrio la solución experimenta variaciones de concentración para el Ca y el Mg iguales y de signo opuesto. En el caso de enfoque cinético estas variaciones son de un orden de magnitud inferior y desiguales entre sí (fig. 6a). La variación de ΣC (total carbono inorgánico disuelto) es un orden de magnitud inferior a la de los solutos anteriores y no se ha representado. El incremento de pH es mayor en el caso de enfoque



A.



B.

Fig. 7.—Distribución de la masa de mineral disuelto y precipitado a lo largo de la columna de acuífero al cabo de 10^3 años: a) Transporte reactivo bajo la hipótesis de equilibrio local; b) Transporte reactivo bajo una ley cinética. Las condiciones físico-químicas de los cálculos se hallan en las tablas 1 y 2. Leyenda: CC = calcita, DO = dolomita.

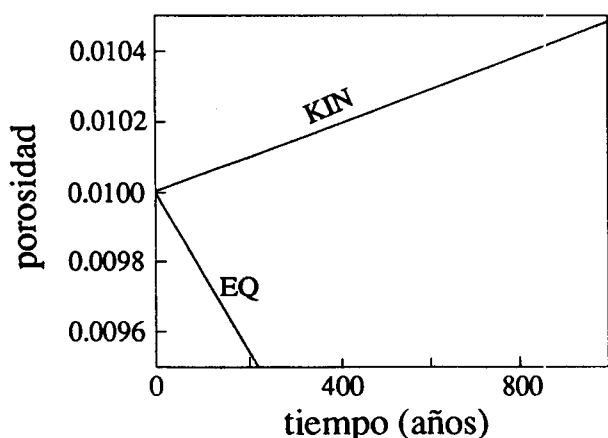


Fig. 8.—Evolución de la porosidad en el primer metro de columna resultante de balance mineral de la figura 7. EQ = transporte reactivo bajo la hipótesis de equilibrio local; KIN = transporte reactivo bajo una ley cinética.

cinético porque la disolución de dolomita supera a la proporción estequiométrica de calcita precipitada (fig. 6b).

Bajo la hipótesis de equilibrio la solución efluente del primer metro de columna está saturada en ambos minerales y no provoca ningún fenómeno de reemplazamiento aguas abajo (fig. 7a). Como se discutirá más adelante, en el caso de enfoque cinético el alto valor del pH aguas abajo del primer metro de columna provoca el reemplazamiento en proporciones próximas a la estequiometría (fig. 7b) y una reducción de porosidad.

Discusión: Factores de la cinética de dedolomitización

De acuerdo con la ecuación (5) la velocidad efectiva de la reacción (y el tiempo químico) depende del valor de diversos parámetros. Suponiendo constantes los valores referidos en las tablas 1 y 2, se discute a continuación la sensibilidad de los resultados del enfoque cinético con la variación del valor de la velocidad de flujo v y de la superficie reactiva de mineral σ_m . En sistemas multicomponentes es necesario además discutir el comportamiento del proceso para diferentes composiciones químicas de la solución infiltrante.

Velocidad de flujo

Para que el proceso produzca un incremento de porosidad de la roca son necesarias velocidades de flujo superiores a 10 m/año, mientras que veloci-

des del orden de 1 m/año apenas incrementan el volumen de los poros (fig. 9). Desde el punto de vista numérico el número de Dämkohler D_f es inferior a 10^{-1} en los casos anteriores indicando que la velocidad de la reacción de precipitación de la calcita es la del proceso global.

Desde el punto de vista físico, velocidades de flujo altas mantienen concentraciones bajas de soluto. Como consecuencia, la cinética de precipitación de la calcita es lenta, la masa de dolomita disuelta supera al doble de la de calcita precipitada ($x > 2y$) y la porosidad aumenta. Por el contrario, velocidades de agua lentas (inferiores a 1 m/año) generan sobresaturaciones altas, y la cinética de precipitación de calcita aumenta. Como existe aporte de Ca^{2+} (aunque el de HCO_3^- es bajo), tienden a precipitar dos moles de calcita por cada mol de dolomita disuelta ($y = 2x$). El mantenimiento de esta última proporción ($y = 2x$) no necesariamente conduce a resultados idénticos al cálculo bajo la hipótesis de equilibrio local. El número de moles transferidas y el aumento de porosidad es superior en este último caso (fig. 9).

En el modelo simplificado de transporte reactivo que se ha utilizado, la velocidad de flujo se ha mantenido constante. Sin embargo, el cambio de porosidad debería comportar la resolución del problema de flujo y la actualización de los valores de la velocidad. Así, a medida que la porosidad de la roca aumenta la velocidad del flujo disminuye y el incremento de porosidad tiende a estabilizarse. Por ejem-

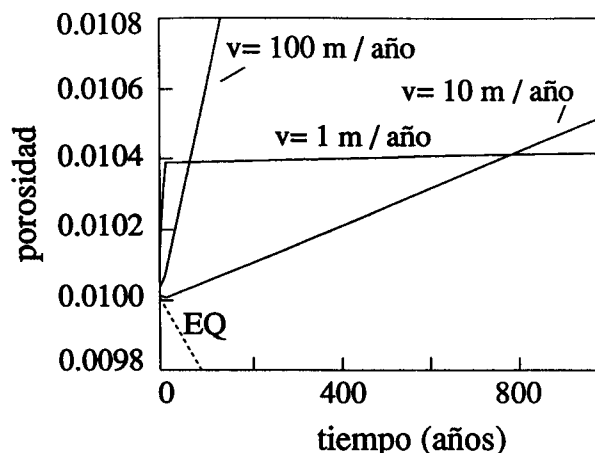


Fig. 9.—Evolución de la porosidad en el primer metro de columna para diferentes valores de la velocidad de flujo. El resto de condiciones físico-químicas de los cálculos son las de las tablas 1 y 2. El aumento inicial de porosidad, común a todos los casos es debido al retardo en la precipitación de calcita hasta que la solución alcanza un umbral de sobresaturación ($\Omega = 2,2$).

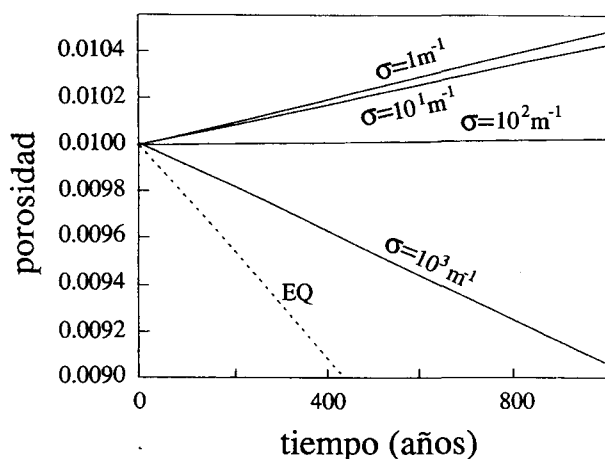


Fig. 10.—Evolución de la porosidad en el primer metro de columna para diferentes valores de superficie reactiva de la calcita. A efectos de comparación se ha representado la evolución de la porosidad bajo la hipótesis de equilibrio local (EQ). El resto de condiciones físico-químicas de los cálculos son las de las tablas 1 y 2.

plo, para una porosidad inicial de 0,01, un caudal de infiltración de 100 mm/año genera porosidad ($v = 10$ m/año; fig. 9). Sin embargo, el incremento es prácticamente nulo para valores de porosidad de 0,1 ($v = 1$ m/año; fig. 9). Como consecuencia, para generar porosidades superiores a 0,1, como las observadas, son necesarios caudales de infiltración superiores a 100 mm/año.

Superficie reactiva de mineral

Los cálculos con superficies reactivas específicas de calcita del orden de $10 \text{ m}^2 \text{ mineral/m}^3 \text{ solución}$ o inferiores, dan como resultado un aumento de porosidad de la roca en el primer metro de columna. Por el contrario, superficies reactivas iguales o superiores a 10^2 m^{-1} no conducen a un aumento de porosidad (fig. 10). Este cambio de comportamiento coincide con una variación del valor de D_i de menor a mayor de 1. El efecto de la superficie reactiva aguas abajo del primer metro de columna se discutirá más adelante.

Desde el punto de vista físico, un aumento de la superficie reactiva de la calcita provoca un aumento proporcional del número de moles de calcita disuelta. Para superficies reactivas del orden de 10^2 m^{-1} o superiores, un flujo de 10 m/año no es capaz de transportar el soluto requerido para el crecimiento de cristales de calcita. El proceso global tiende a ser controlado por el transporte y las diferencias entre disolución de la dolomita y la precipitación de la

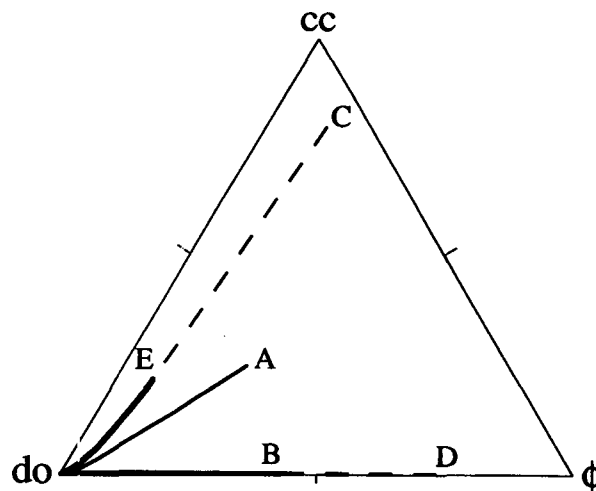


Fig. 11.—Evolución del volumen relativo de dolomita, calcita y porosidad formados para diferentes composiciones químicas del agua de recarga. Parámetros físico-químicos de la tabla 1. Composición química de la recarga de la tabla 2: a) sin modificaciones; b) $[\text{Ca}] = 1,0 \text{ mmol/kg}$; c) $[\text{Ca}] = 10,0 \text{ mmol/kg}$; d) $\text{pH} = 6.5$; e) $\text{pH} = 7.5$. Leyenda: = porosidad; CC = calcita; DO = dolomita.

calcita tienden a igualarse. Como existe un exceso de Ca^{2+} en la solución por cada mol de dolomita disuelta tienden a precipitar dos de calcita ($y = 2x$) y la porosidad decrece.

Composición química del agua de recarga

La influencia de la composición de la recarga en el proceso de dedolomitización es difícil de estimar cuantitativamente sin realizar simulaciones numéricas con diversos valores de concentración. Ello es debido al modelo de especiación química de la solución y a la diferente proporción de las especies químicas en la reacción (R1).

El aumento de pH , Ca^{2+} y HCO_3^- del agua de recarga conduce a una disminución del valor de x , y a un aumento del valor de y en la reacción (R1). El valor de y tiende a aproximarse al de $2x$ y el proceso tiende a conservar las proporciones estequiométricas. La calcita tiende a reemplazar a la dolomita sin apenas generación de porosidad (fig. 11c y e).

Este mismo efecto puede observarse aguas abajo del primer metro de columna. El agua efluyente del primer metro de columna tiene un valor de pH (en el estado estacionario) notablemente superior, mientras que los de Ca (y ΣC) son semejantes a los de la recarga (fig. 6a y b). Por lo tanto, en el segundo metro de columna, el producto de actividad iónica de la solución alcanza valores próximos a la satura-

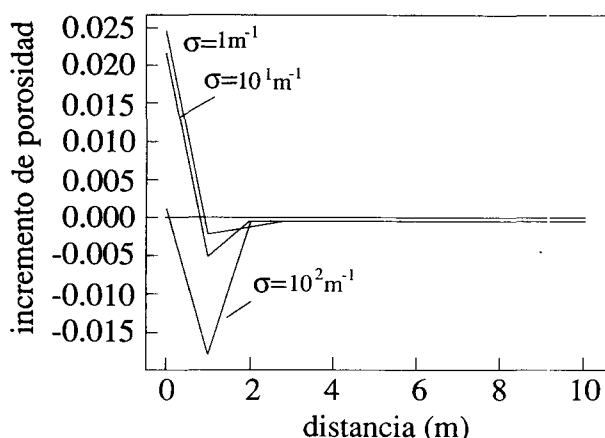


Fig. 12.—Distribución de la porosidad a lo largo de la columna de acuífero al cabo de 10^3 años para diferentes valores de superficie reactiva de la calcita. El resto de condiciones físico-químicas de los cálculos se hallan expuestas en las tablas 1 y 2.

ción en dolomita ($\Omega_{do} > 0,999$). Como consecuencia, el valor del término dependiente de la saturación en la ecuación (5) disminuye varios órdenes de magnitud. La reacción global pasa a estar controlada por la disolución de la dolomita y, como existe exceso de Ca^{2+} en la solución, la masa de calcita precipitada tiende a ser doble que la de dolomita disuelta (fig. 7b). Como consecuencia, la porosidad en el segundo metro de columna tiende a disminuir (fig. 12). Para superficies reactivas iguales o superiores a 10^2 m^{-1} la pérdida de porosidad es significativa (fig. 12), y el sellado de los poros bloquearía la infiltración en poco tiempo ($< 10^3$ años).

Una disminución de los valores de pH, Ca^{2+} y HCO_3^- en el agua de recarga inhibe la precipitación de calcita y el proceso tiende a convertirse exclusivamente en la disolución de la dolomita (fig. 11b y d). Este sería el caso de la generación de disolución cárstica por agua meteórica. De los cálculos realizados para diferentes composiciones químicas del agua de recarga se deduce que un valor de 3 mmol/kg de Ca (un orden de magnitud superior a la media de los ríos), y un pH superior 6.8 (para valores de Ca próximos a la saturación en anhidrita) e inferior a 8.0, son necesarios para obtener las proporciones de dolomita-calcita-porosidad observadas en las dedolomititas.

Conclusiones

La simulación numérica del transporte de solutos en un medio poroso saturado, acoplado a reacciones químicas entre el agua y los minerales es un instrumento eficaz para discutir procesos de génesis de

las rocas. En el caso de las dedolomititas, los modelos geoquímicos basados en la hipótesis de equilibrio local únicamente alcanzan a describir conceptualmente el proceso de disolución de dolomita y precipitación de calcita, pero no predicen la generación de porosidad asociada al proceso de reemplazamiento. Por el contrario, los modelos basados en una ley cinética son capaces de predecir satisfactoriamente las proporciones entre dolomita, calcita y poros, observadas en las dedolomititas. Sin embargo, los resultados de los cálculos son sensibles a parámetros físicos y químicos, como la velocidad del flujo, la superficie reactiva específica de los minerales y la composición del agua de recarga.

El proceso de dedolomitización y la generación de porosidad asociada tiene lugar en la zona de contacto con la solución percolante. Aguas abajo la solución está próxima al equilibrio con la dolomita, el proceso de reemplazamiento tiende a conservar la estequiometría de la reacción global y la porosidad disminuye ligeramente. Por lo tanto, una cierta porosidad inicial, probablemente superior a 0,01, o episodios alternativos de generación de porosidad (disolución, fracturación), son necesarios para evitar el sellado de los poros aguas abajo de la dedolomitita, y el bloqueo de la infiltración.

Para generar la porosidad asociada al reemplazamiento son necesarias velocidades de flujo superiores a 10 m/año. Para una porosidad inicial del orden de 0,01, esta velocidad equivale a un caudal de infiltración superior a 100 mm/año, propia de un clima húmedo. Como es de esperar, la dedolomitización y el desarrollo de porosidad se ven favorecidos por velocidades de flujo mayores. Para una infiltración constante, a medida que la porosidad de la roca aumenta, la velocidad del flujo disminuye y el proceso de generación de porosidad tiende a atenuarse.

La superficie reactiva específica de los minerales es el parámetro más difícil de determinar. En el caso de la disolución de la dolomita, la superficie mineral puede estimarse a partir de consideraciones geométricas. Sin embargo, en el caso de la precipitación esta estimación es más incierta. Para la calcita, los cálculos basados en la teoría de la nucleación y crecimiento cristalino predicen una superficie reactiva tres órdenes de magnitud inferior a la de la dolomita. A pesar de la incertidumbre en el resto de parámetros, las simulaciones de transporte reactivo confirman que, para predecir el desarrollo de la porosidad observada, la superficie reactiva de la calcita debe ser como mínimo dos órdenes de magnitud inferior a la de la dolomita.

Los cálculos para diferentes composiciones del agua de recarga confirman que la dedolomitización está generada por soluciones neutras o ligeramente

alcalinas, con una concentración de calcio al menos diez veces superior a la media mundial de los ríos. Es decir, la dedolomitización tiene lugar en condiciones del agua de recarga lejos del equilibrio tanto con la atmósfera como con carbonatos, y previo enriquecimiento en calcio (probable disolución de yeso/anhidrita).

AGRADECIMIENTOS

Los resultados de este trabajo se enmarcan en las actividades de I+D para el desarrollo de modelos de transporte de masa con reacciones químicas financiadas por ENRESA y por la CE (Programa RADWAS, Contrato F12W-CT91-0102). La revisión crítica de J. Soler (Yale University) ha contribuido a mejorar el manuscrito original.

Referencias

- Ayora, C., García-Veigas, J. y Pueyo, J. J. (1994). The chemical and hydrological evolution of an ancient potash-forming evaporite basin as constrained by mineral sequence, fluid inclusion composition, and numerical simulation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 3379-3394.
- Berner, R. A. (1975). The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 489-504.
- Berner, R. A. (1980). *Early diagenesis. A theoretical approach*. Princeton Univ. Press, Nueva Jersey, 241 págs.
- Berner, E. K. y Berner, R. A. (1987). *The global water cycle. Geochemistry and environment*. Prentice Hall, Nueva Jersey, 397 págs.
- Busenberg, E. y Plummer, L. N. (1982). The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂-H₂O systems at 1.5 to 65° C and 0 to 1 atm. *P_{CO2}. Amer. J. Sci.*, 282, 45-78.
- Calvet, F., Tucker, M. E. y Henton, J. M. (1990). Middle Triassic carbonate ramp systems in the Catalan Basin, northeast Spain: Facies, systems tracts, sequences, and controls. En M. E. Tucker, J. L. Wilson, P. D. Crevello, J. R. Sarg y J. F. Read (eds.), *Carbonate Platforms. Facies, Sequences and Evolution*, Int. Assoc. Sediment., 9, 79-108.
- Cederberg, G. A., Street, R. L. y Leckie, J. O. (1985). A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems. *Water Resources Res.*, 21, 1095-1104.
- Chou, L., Garrels, R. M. y Wollast, R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chem. Geol.*, 78, 269-282.
- Deike, R. G. (1990). Dolomite dissolution rates and possible Holocene dedolomitization of water-bearing units in the Edwards aquifer, South-Central Texas. *J. Hidrol.*, 112, 335-373.
- Domenico, P. A. y Schwartz, F. W. (1990). *Physical and chemical hydrogeology*. John Wiley & Sons, Nueva York, 824 págs.
- Eugster, H. P., Harvie, C. E. y Weare, J. H. (1980). Mineral equilibria in a six component seawater system, Na-K-Mg-Ca-So₄-Cl-H₂O, at 25° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1335-1347.
- Evamy, B. D. (1967). Dedolomitization and the development of rhombohedral pores in limestones. *J. Sed. Petrol.*, 37, 1204-1215.
- Inskeep, W. P. y Bloom, P. R. (1985). An evaluation of rate equations for calcite precipitation kinetics at *P_{CO2}*, less than 0.01 atm and pH greater than 8. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2165-2180.
- James, A. N. y Lupton, R. R. (1978). Gypsum and anhydrite in foundations of hydraulic structures. *Géotechnique*, 3, 249-272.
- Lasaga, A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, 89, 4009-4025.
- Mucci, A. y Morse, J. W. (1983). The incorporation of Mg²⁺ and Sr²⁺ into calcite overgrowths: Influences of growth rate and solution composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 217-233.
- Nielsen, A. E. (1964). *The kinetics of precipitation*. MacMillan, Nueva York, 151 págs.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1980). PHREEQE, A computer program for geochemical calculations. *Water Resources Investigations*, 80-95, U.S. Geol. Sur., 108 págs.
- Plummer, L. N., Parkhurst, D. L. y Wigley, T. M. L. (1979). Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. In E. A. Jenne (ed.), *Chemical modeling of aqueous systems*, ACS Symposium Series 93, American Chemical Society, Washington, D.C., 537-573.
- Reddy, M. M. y Wang, K. K. (1980). Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. I. Inhibition by magnesium ion at pH 8.8 and 25° C. *J. Crystal Growth*, 50, 470-480.
- Samper, J. y Ayora, C. (1993). Acoplamiento de modelos de transporte de solutos y de modelos de reacciones químicas. *Estudios Geol.*, 49, 233-251.
- Santisteban, C. y Taberner, C. (1987). Depósitos evaporíticos de ambiente sabkha preservados como pseudomorfos en dolomita, en los materiales superiores de la facies Muschelkalk de la Sierra de Prades (Tarragona). *Cuad. Geol. Ibérica*, 11, 199-214.
- Steefel, C. I. y Van Cappellen, P. (1990). A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2657-2677.
- Steefel, C. I. y Lasaga, A. C. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *Amer. J. Sci.*, 294, 529-592.
- Steefel, C. I. y Lichtner, P. C. (1994). Diffusion and reaction in rock matrix bordering a hyperalkaline fluid-filled fracture. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 (en prensa).
- Taberner, C. y Santisteban, C. (1991). Dolomitización y silicificación asociadas a los procesos de sustitución de carbonatos mareales y evaporitas «sabkha». Tránsito entre las facies Muschelkalk y Keuper de las «Montañas de Prades», Tarragona. *Geogaceta*, 10, 35-38.
- Yeh, G. T. y Tripathi, V. S. (1989). A model for simulating transport of reactive multispecies components: model development and demonstration. *Water Resources Res.*, 27, 3075-3094.

Recibido el 28 de abril de 1994
Aceptado el 1 de diciembre de 1994